

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018085

International filing date: 29 November 2004 (29.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-334800  
Filing date: 18 November 2004 (18.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

29.11.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年11月18日

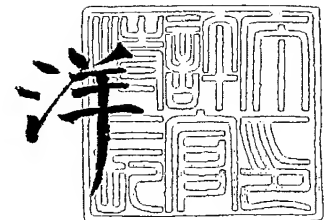
出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-334800  
[ST. 10/C]: [JP2004-334800]

出 願 人  
Applicant(s): 日産自動車株式会社

2005年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3120479

【書類名】 特許願  
【整理番号】 NM03-0654A  
【提出日】 平成16年11月18日  
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿  
【国際特許分類】 H01M 10/40  
H01M 4/02  
H01M 4/66

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
【氏名】 伊藤 孝憲

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
【氏名】 齋藤 崇実

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
【氏名】 堀江 英明

【特許出願人】  
【識別番号】 000003997  
【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100072349  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 八田 幹雄  
【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】  
【識別番号】 100110995  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】  
【識別番号】 100111464  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】  
【識別番号】 100114649  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【選任した代理人】  
【識別番号】 100124615  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 藤井 敏史

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-407542  
【出願日】 平成15年12月 5日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 001719  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0301487

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

リチウムニッケル酸化物表面に  $Li$  化合物を添着したものを含有してなることを特徴とする非水電解質リチウムイオン電池用正極材料。

**【請求項 2】**

前記  $Li$  化合物の厚さが、 $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質リチウムイオン電池用正極材料。

**【請求項 3】**

前記  $Li$  化合物が、正極材料活物質の体積を 100 とすると 0.5 ～ 10 の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質リチウムイオン電池用正極材料。

**【請求項 4】**

前記  $Li$  化合物として  $Li$  イオン伝導性を有することを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質リチウムイオン電池用正極材料。

**【請求項 5】**

前記  $Li$  化合物が、リン酸リチウム、 $LiPON$  化合物、 $Li_2O-B_2O_3$  化合物、 $Li_2O-B_2O_3-LiI$  化合物、 $Li_2O-SiS_2$  化合物、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$  化合物、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、 $LiFePO_4$  および水酸化リチウムよりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質リチウムイオン電池用正極材料。

**【請求項 6】**

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の正極材料を用いてなることを特徴とする非水電解質リチウムイオン電池。

**【請求項 7】**

請求項 6 の非水電解質リチウムイオン電池が、並列－直列、直列－並列、直列または並列に接続されて設置されていることを特徴とした組電池。

**【請求項 8】**

請求項 7 の組電池が、直列および／または並列に接続されて設置されていることを特徴とした複合組電池。

**【請求項 9】**

請求項 7 の組電池を各々脱着可能としたことを特徴とする請求項 8 に記載の複合組電池。

**【請求項 10】**

請求項 7 の組電池、請求項 8 の組電池および／または請求項 9 の組電池を用いたことを特徴とする車両。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解質リチウムイオン電池用正極材料およびこれを用いた電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極材料活物質にリチウムニッケル酸化物（本発明では、リチウムおよびニッケルを主成分とするリチウムニッケル系複合酸化物を含む。以下、 $\text{LiNi}$ 酸化物ともいう。）を用いてなる非水電解質リチウムイオン電池用正極材料およびこれを用いた非水電解質リチウムイオン電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解質二次電池として、リチウムイオン二次電池が商品化されている。この非水電解質リチウムイオン二次電池は、携帯機器の軽量・薄型化が進むに連れ、電池自体の薄型化も必要となり、最近ではラミネートフィルムを外装材として用いる薄型電池の開発も進み、正極材料活物質にリチウムコバルト酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）、負極材料活物質に黒鉛質材料や炭素質材料、非水電解質にリチウム塩を溶解した有機溶媒やポリマー電解質を用いたラミネートタイプの薄型電池が実用化されつつある。

【0003】

さらに、近年、携帯機器の多機能化・高性能化に伴い、機器の消費電力は高まりつつあり、その電源となる電池に対して、高容量化の要求が一層強くなってきた。そこで、従来のリチウムコバルト酸化物に比べて、高容量化が期待できる $\text{LiNi}$ 酸化物（ $\text{LiNiO}_2$ や $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{Al}_b\text{O}_2$ ）の開発が進んでいる。

【0004】

こうした用途とは別に、近年、環境保護運動の高まりを背景として電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV）、燃料電池車（FCV）の導入を促進すべく、これらのモータ駆動用電源やハイブリッド用補助用電源等の開発が行われている。こうした用途にも、繰り返し充放電可能な非水電解質リチウムイオン二次電池が使用されている。EV、HEV、FCVのモータ駆動等のような高出力及び高エネルギー密度が要求される用途では、単一の大型電池は事実上作れず、複数個の電池を直列に接続して構成した組電池を使用することが一般的である。このような組電池を構成する一個の電池として、ラミネートタイプの薄型の非水電解質リチウムイオン電池（単に薄型ラミネート電池という）を用いることが提案されている。

【0005】

こうした高出力及び高エネルギー密度が要求される用途での薄型ラミネート電池でも、同様に、電池の外装容器を金属製シート材料に変えた電池となっている。具体的には、容器内外で水蒸気および酸素などの気体の交換が行われないうアルミニウム箔などの金属薄膜と、ポリエチレンテレフタレートなどの金属薄膜を物理的に保護する樹脂フィルムおよび、アイオノマーなどの熱融着性樹脂フィルムを重ね合わせて多層化したラミネートシートが用いられている。この薄型ラミネート電池の外装容器は平面視で矩形状をなし、所定の薄型をなしている。外装容器に板状の正極および負極を挿入し、液状の非水電解質を封入することで電池となしている。

【0006】

このような薄型ラミネート型電池は、個々に金属製の外装容器を持たないため軽量であり、過充電等により容器内の圧力が高圧となり破裂に至った場合でも、金属容器に比べて衝撃が少ないので、EV、HEV、FCVのモータ駆動等のような高出力及び高エネルギー密度が要求される用途においても好適である。

【0007】

更に、こうしたEV、HEV、FCVのモータ駆動等のような高出力及び高エネルギー密度が要求される用途に用いられる薄型ラミネート電池においても、上述した携帯機器向けの場合と同様に、その電源となる電池に対して、高容量化の要求が一層強くなってきた

。そのため、従来のリチウムコバルト酸化物に比べて、高容量化が期待できる  $\text{LiNi}$  酸化物の開発が進んでいる。

#### 【0008】

ところが、この  $\text{LiNi}$  酸化物を正極活物質として含有する正極材料（単に、 $\text{LiNi}$  正極材料ともいう。）を用いてなる  $\text{LiNi}$  電池においては、正極材料中の価数の高い  $\text{Ni}$  イオンが酸素イオンを酸化して、酸素ラジカルとなって放出され、電解液を分解するなどの問題があった。そのため、該正極材料を用いた電池では、初充電時や高温貯蔵時に電極でのガス発生によって多量のガスが発生し、電池が大きく膨れてしまうという問題が生じていた。

#### 【0009】

上記問題を解決すべく、特許文献1には、正極材料の  $\text{pH}$  を制御することによって、ガス発生を抑える方法が開示されている。

【特許文献1】特開2002-203552号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

しかしながら、上記特許文献1に記載の方法は、原料の水酸化物から共沈法により正極材料活物質を得ているため、水酸基（ $\text{OH}$ ）が表面に残る。この表面に残った  $\text{OH}$  でラジカルを抑えるものであるが、セル内に水分が入ったときのみ有効となる方法であった。また、材料のアルカリ性を  $\text{pH}$  制御により抑えても、電圧が高い状態（充電状態）では高温（ $60^\circ\text{C}$  以上；車での使用、特にエンジンルーム乃至モータ近傍に載せた場合、 $60^\circ\text{C}$  程度の環境下に置かれるため）での充放電においてはあまり機能しないという問題があった。すなわち、電圧が高い状態（充電状態）では高温下で自然に反応が進行してしまいガス発生してしまうため、充放電（使用時）においてはあまり機能しないという問題があった。

#### 【0011】

そこで、本発明は、上記の従来技術の課題に着目されたものであり、高温での充放電においても、電解液の分解を抑制することのできる非水電解質リチウムイオン電池用正極材料およびこれを用いた電池、該電池を複数接続したサブモジュール、組電池並びにこれらを搭載した車両を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

本発明は、リチウムニッケル酸化物表面に  $\text{Li}$  化合物を添着したものを含有してなることを特徴とする非水電解質リチウムイオン電池用正極材料により達成される。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明の非水電解質リチウムイオン電池用正極材料によれば、正極材料活物質である  $\text{LiNi}$  酸化物表面に  $\text{Li}$  化合物を添着させることによって、該正極材料を用いた電池では、高温での充放電においても、 $\text{LiNi}$  酸化物から酸素ラジカルを発生させるのを格段に抑制することができる。そのため、電解液が分解されるのを極力抑え、電池が膨れるのを大幅に低減することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

本発明に係る非水電解質リチウムイオン電池用正極材料は、 $\text{LiNi}$  酸化物表面に  $\text{Li}$  化合物を添着したものを含有してなることを特徴とするものである。以下、本発明の実施の形態につき、説明する。

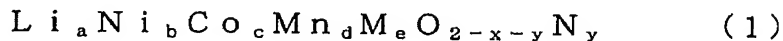
#### 【0015】

本発明の正極材料に用いることのできる  $\text{LiNi}$  酸化物は、正極活物質として用いられるものであれば特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを用いることができる。 $\text{LiNi}$  酸化物には、上記したようにリチウムおよびニッケルを主成分とするリチウム

ニッケル系複合酸化物を含むものである。LiNi 酸化物としては、例えば、LiNiO<sub>2</sub>のほか、ニッケル金属の一部を他の遷移金属等の元素により置換したもの、例えば、LiNi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0 < x < 1)、下記組成式 (1) ;

【0016】

【化1】



【0017】

(0 ≤ a ≤ 1.2、0.3 ≤ b ≤ 0.85、0 ≤ c ≤ 0.4、0 ≤ d ≤ 0.6、0 ≤ e ≤ 0.1、0.9 ≤ b + c + d + e ≤ 1.2、-0.05 ≤ x ≤ 0.1、0 ≤ y ≤ 0.05、Mは、Al、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Gaの少なくとも1種であり、Nは、F、Cl、Sの少なくとも1種である) で表されるリチウムニッケル系複合酸化物が使用できるが、本発明はこれらの材料に限定されるものではない。これらLiNi 酸化物、特に組成式 (1) の組成は、例えば、ICP (誘導結合プラズマ発光分析法)、原子吸光法、蛍光エックス線法、パーティクルアナライザーにより測定することができる。

【0018】

上記正極材料活物質のLiNi 酸化物粒子の平均粒径としては、その製造方法にもよるが、正極材料活物質であるLiNi 酸化物の高容量化、反応性、サイクル耐久性の観点からは、0.1 ~ 20 μm の範囲であるのが望ましいといえるが、本発明では、必ずしも上記範囲に制限されるものではない。なお、該LiNi 酸化物が2次粒子である場合には該2次粒子を構成する1次粒子の平均粒径が0.01 ~ 5 μm の範囲であるのが望ましいといえるが、本発明では、必ずしも上記範囲に制限されるものではない。ただし、製造方法にもよるが、LiNi 酸化物が凝集、塊状などにより2次粒子化したものでなくとも良いことはいうまでもない。かかるLiNi 酸化物粒子の粒径および1次粒子の粒径は、例えば、SEM (走査電子顕微鏡) 観察、TEM (透過電子顕微鏡) 観察により測定することができる。なお、LiNi 酸化物及び該酸化物にLi化合物を添着したものの形状は、その種類や製造方法等によって取り得る形状が異なり、例えば、球状 (粉末状)、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、いずれの形状であれ問題なく使用できる。好ましくは、充放電特性などの電池特性を向上し得る最適の形状を適宜選択するのが望ましい。したがって、上記でいうLiNi 酸化物粒子の粒径などは、粒子の形状が一様でないことから、絶対最大長で表すものとし、篩い分けする場合には篩い目 (メッシュスルーサイズまたはメッシュパスサイズ) を用いてもよい。ここで、絶対最大長とは、図9に示すように、粒子91の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の長さLをとるものをいう。

【0019】

次に、上記LiNi 酸化物表面に添着されるLi化合物としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のLi化合物を用いることができるが、好ましくは、Liイオン伝導性を有する化合物が望ましい。これは、Liイオン伝導性を有する化合物は、後述する被覆 (コート)、点在して添着しても内部抵抗上昇率が低いためである。一方、Liイオン伝導性を持たない化合物では、被覆 (コート)、点在して添着している部分が、抵抗となってしまうため、本発明の目的である電解液の分解を抑えて電池の膨れを防止することはできるものの、電池性能に影響を及ぼすおそれがある。そのため、本発明ではLiイオン伝導性を有する化合物が好ましいといえる。かかるLi化合物としては、具体的には、リン酸リチウム、LiPON化合物、Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>化合物、Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiI化合物、Li<sub>2</sub>O-SiS<sub>2</sub>化合物、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>化合物、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、LiFePO<sub>4</sub> および水酸化リチウムよりなる群から選ばれてなる少なくとも1種であることが望ましいが、これらに制限されるべきものではない。例えば、上記の他にも、例えば、酢酸リチウム、リチウムアセチリドエチレンジアミン、安息香酸リチウム、炭酸リチウム、フッ化リチウム、シュウ酸リチウム、ピルビン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、酒石酸リチウム、臭化リチウム、ヨウ化

リチウム、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  化合物、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどを用いることができる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これら $\text{Li}$ 化合物の組成は、例えば、ICP、原子吸光法、蛍光エックス線法、パーティクルアナライザーにより測定することができる。

#### 【0020】

上記 $\text{Li}$ 化合物としては上記のとおり $\text{Li}$ イオン伝導性を有する化合物が望ましいが、具体的には $10^{-15} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上、好ましくは $10^{-12} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上のイオン導電性を有するものが望ましい。かかる $\text{Li}$ 化合物の $\text{Li}$ イオン伝導性は、例えば、交流インピーダンス法、定電位ステップ法、定電流ステップ法により測定することができる。

#### 【0021】

上記 $\text{Li}$ 化合物は、 $\text{LiNi}$ 酸化物表面に添着されていればよく、例えば、図1に示すように、 $\text{LiNi}$ 酸化物11表面を被覆（コート）するように $\text{Li}$ 化合物13が添着されていてもよいし、図2に示すように、 $\text{LiNi}$ 酸化物11表面に点在するように $\text{Li}$ 化合物13が添着されていてもよいが、本発明ではこれらに何ら制限されるべきものではない。なお、ここでいう $\text{LiNi}$ 酸化物表面とは、図に示すように $\text{LiNi}$ 酸化物粒子の表面をいうが、該 $\text{LiNi}$ 酸化物が2次粒子化したものである場合には、該 $\text{LiNi}$ 酸化物粒子を構成する1次粒子の表面であってもよいし、該1次粒子が集まって（凝集ないし塊状して）構成される $\text{LiNi}$ 酸化物粒子（2次粒子）の表面であってもよいし、これら両方の粒子の表面であってもよい。すなわち、前記 $\text{Li}$ 化合物の添着は、前記 $\text{LiNi}$ 酸化物粒子（2次粒子）または該粒子を構成する1次粒子の少なくともいずれか一方になされていればよいといえる。図1および図2では、 $\text{LiNi}$ 酸化物粒子表面の例であるが、1次粒子が集まって構成される $\text{LiNi}$ 酸化物粒子を1つの粒子として模式的に表したものともいえる。なお、図の $\text{LiNi}$ 酸化物（粒子）11を、 $\text{LiNi}$ 酸化物粒子を構成する1次粒子に置き換えることで、1次粒子への $\text{Li}$ 化合物の添着の様子を模式的に表したものとみることでもできる。

#### 【0022】

なお、被覆（コート）と点在による添着での性能への影響としては、まず電池の膨らみに対しては被覆（コート）した方が良い性能を示している（後述する実施例の表1、2を対比参照のこと）。これは、 $\text{LiNi}$ 酸化物（粒子）表面を $\text{Li}$ 化合物で完全に被覆（コート）していると、ラジカル酸素が電解液中に放出されないためと考えられ、一方、 $\text{LiNi}$ 酸化物（粒子）表面に $\text{Li}$ 化合物が点在していると若干ラジカル酸素が出てしまうためと考えられる。

#### 【0023】

また、被覆（コート）と点在による添着での性能への影響のうち、内部抵抗上昇に関しては、点在させた方が良い性能を示している（後述する実施例の表1、2を対比参照のこと）。これは、 $\text{LiNi}$ 酸化物（粒子）表面を $\text{Li}$ 化合物で完全に被覆（コート）していると直接電解液から $\text{Li}$ イオンが反応できる表面がないので抵抗は高くなってしまうためと考えられる。しかしながら、後述する比較例のように $\text{LiNi}$ 酸化物（粒子）表面に $\text{Li}$ 化合物が全くないと、電池の膨れが抑えられないばかりか、 $\text{LiNi}$ 酸化物表面と電解液が反応して抵抗が上がってしまうと考えられる。

#### 【0024】

リチウムニッケル酸化物表面への $\text{Li}$ 化合物の添着させる方法としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知の添着（被覆、点在化）技術を適用することができるものである。具体的には、添着させる方法としては、湿式方法および乾式方法のいずれをも適用することができる。このうち、湿式方法としては、例えば、 $\text{LiNi}$ 酸化物を共沈法により作製する際に、共沈前の原材料（正極材料活物質である $\text{LiNi}$ 酸化物の原材料）に $\text{Li}$ 化合物を混入させ、共沈させて、熱分解させ、焼成することにより、 $\text{LiNi}$ 酸化物表面に $\text{Li}$ 化合物を添着したものを得ることができる。一方、乾式方法としては、例えば、 $\text{Li}$ 化合物を混入させることなく上記湿式方法によって作製した正極材料活物質に、 $\text{Li}$ 化合物を混入させ、乾式混合する。混合方法としては、ハイブリダイゼーションシステ

ム（奈良機械製作所製）、コスモス（川崎重工業製）、メカノフュージョン（ホソカワミクロン製）、サーフュージングシステム（日本ニューマチック工業製）、メカノミル・スピードニーダー・スピードミル・スピラコーター（岡田精工製）などのいずれの公知の方法、装置を適用して行うことができる。必要であれば、その後加熱する。これによりLiNi酸化物表面にLi化合物を添着したものを得ることができる。

#### 【0025】

また、前記Li化合物の（被覆層の）厚さは、5nm～1 $\mu$ m、好ましくは50nm～1 $\mu$ m、より好ましくは70～700nmの範囲であることが望ましい。かかる実施形態は、主に図1に示すように、LiNi酸化物11表面を被覆するようにLi化合物13が添着されている場合に好適に適用されるものである。該Li化合物の（被覆層の）厚さが5nm未満の場合には、本発明の目的であるLiNi酸化物からの酸素ラジカルの発生を十分に抑えるのが困難な場合があり、電解液の分解を十分に防止するのが困難となる場合がある。一方、Li化合物の（被覆層の）厚さが1 $\mu$ mを超える場合には、Liイオン伝導性を有するとはいえ、抵抗が上がるようになってくるため、正極材料活物質の高反応性に影響するおそれがある。かかるLi化合物の（被覆層の）厚さは、例えば、粒子断面のTEM観察により測定することができる。

#### 【0026】

また、前記Li化合物は、正極材料活物質の体積を100とすると0.5～10、好ましくは0.7～7の範囲であることが望ましい。かかる実施形態は、主に図2に示すように、LiNi酸化物11表面に点在するようにLi化合物13が添着されている場合に適用されるものである。Li化合物が正極材料活物質の体積100に対して0.5未満の場合には、LiNi酸化物の表面に点在できるLi化合物に限られるため、該Li化合物の働きによっても本発明の目的であるLiNi酸化物からの酸素ラジカルの発生を十分に抑えるのが困難な場合があり、電解液の分解を十分に防止するのが困難となる場合がある。一方、Li化合物が正極材料活物質の体積100に対して10を超える場合には、Li化合物がLiNi酸化物のほぼ全表面を被覆することになり、点在化させるのが困難となるほか、直接反応に関与しないLi化合物量が増大するため、たとえLiイオン伝導性を有するとはいえ、正極材料活物質の高反応性に影響するおそれがある。また、ここでは、Li化合物量を正極材料活物質の体積100を基準としたが、実際には正極材料活物質であるLiNi酸化物におけるラジカル酸素の発生を防止する観点から、LiNi酸化物の体積100を基準とするのがより望ましいといえる。すなわち、前記Li化合物は、LiNi酸化物の体積を100とすると0.5～10、好ましくは0.8～8の範囲であることがより望ましいといえる。かかるLi化合物の体積量は、例えば、SEM観察、TEM観察により測定することができる。

#### 【0027】

本発明の非水電解質リチウムイオン電池用正極材料においては、上記LiNi酸化物表面にLi化合物を添着したものを含有してなるものであればよいが、この他に、必要に応じて、他の正極材料を任意に含有することができる。これらに関しては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを幅広く適用することができるものである。以下、これらに関して説明する。

#### 【0028】

本発明に非水電解質リチウムイオン電池用正極材料に用いることのできる他の正極材料としては、電子伝導性を高めるための導電助剤、バインダ、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩（リチウム塩）、高分子ゲルないし固体電解質（ホストポリマー、電解液など）などが含まれ得る。電池電解質層に高分子ゲル電解質を用いる場合には、従来公知のバインダ、電子伝導性を高めるための導電助剤などが含まれていればよく、高分子電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩などは含まれていなくても良い。電池電解質層に溶液電解質を用いる場合にも、正極材料には高分子電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩などは含まれていなくてもよい。

#### 【0029】

上記導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボンファイバー（V G C F）等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

#### 【0030】

上記バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、S B R、ポリイミドなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

#### 【0031】

上記高分子ゲル電解質は、イオン導伝性を有する固体高分子電解質に、従来公知の非水電解質リチウムイオン電池で用いられる電解液を含んだものであるが、さらに、リチウムイオン導伝性を持たない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれるものである。

#### 【0032】

ここで、高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質支持塩および可塑剤）としては、特に制限されるべきものではなく、従来既知の各種電解液を適宜使用することができるのである。例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類のリチウム塩（電解質支持塩）を含み、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくとも1種類または2種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の可塑剤（有機溶媒）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

#### 【0033】

イオン導伝性を有する固体高分子電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド（P E O）、ポリプロピレンオキシド（P P O）、これらの共重合体のような公知の固体高分子電解質が挙げられる。

#### 【0034】

高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリビニルクロライド（P V C）、ポリアクリロニトリル（P A N）、ポリメチルメタクリレート（P M M A）などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、P A N、P M M Aなどは、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン伝導性を有する高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子として例示したものである。

#### 【0035】

上記イオン伝導性を高めるための電解質支持塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

#### 【0036】

高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）は、使用目的などに応じて決定すればよいが、2:98~90:10の範囲である。すなわち、本発明では、特に $\text{LiNi}$ 酸化物からのラジカル酸素の放出により、電解液が分解されるのを抑制する観点から、非水電解質のなかでも、とりわけ電解液を用いる溶液電解質ないし高分子ゲル電解質に対して効果的に作用するものである。そのため、上記高分子ゲル電解質中のホス

トポリマーと電解液との比率（質量比）に関しては、電解液の分解による電池の膨れ対策目的で電解液量を制限する必要がなく、電池特性を優先することができるものである。

【0037】

本発明の正極材料における、LiNi酸化物に表面にLi化合物を添着したもの、LiNi酸化物以外の正極材料活物質、導電助剤、バインダ、高分子電解質（ホストポリマー、電解液など）、リチウム塩の配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。

【0038】

次に、本発明に係る非水電解質リチウムイオン電池用正極材料は、非水電解質リチウムイオン電池に幅広く適用できるものである。

【0039】

即ち、本発明の正極材料を適用し得る電池としては、高容量化が期待できるLiNi酸化物を用いた非水電解質リチウムイオン電池である。特に高エネルギー密度、高出力密度が達成でき、車両の駆動電源用等として好適に利用できるほか、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解質二次電池にも十分に適用可能である。したがって、以下の説明では、本発明の正極材料を用いてなる非水電解質リチウムイオン二次電池につき説明するが、これらに何ら制限されるべきものではない。

【0040】

すなわち、本発明の対象となる非水電解質リチウムイオン電池は、上述した本発明の正極材料を用いた非水電解質リチウムイオン電池であればよく、他の構成要件に関しては、何ら制限されるべきものではない。例えば、上記非水電解質リチウムイオン電池を使用形態で区別する場合には、1次電池および2次電池のいずれの使用形態にも適用し得るものである。上記非水電解質リチウムイオン電池を形態・構造で区別した場合には、積層型（扁平型）電池、巻回型（円筒型）電池など、従来公知のいずれの形態・構造にも適用し得るものである。また、非水電解質リチウムイオン電池内の電氣的な接続形態（電極構造）で見た場合、上述したバイポーラ型ではない（内部並列接続タイプ）電池およびバイポーラ型（内部直列接続タイプ）電池のいずれにも適用し得るものである。バイポーラ型電池では、通常の電池に比べて単電池の電圧が高く、容量、出力特性に優れた電池を構成できる。ポリマー電池は液漏れが生じないので、液絡の問題が無く信頼性が高く、かつ簡易な構成で出力特性に優れた非水電池を形成することができる点では有利である。また、積層型（扁平型）電池構造を採用することで簡単な熱圧着などのシール技術により長期信頼性を確保でき、コスト面や作業性の点では有利である。

【0041】

したがって、以下の説明では、本発明の正極材料を用いてなるバイポーラ型でない非水電解質リチウムイオン二次電池及びバイポーラ型の非水電解質リチウムイオン二次電池につき図面を用いてごく簡単に説明するが、決してこれらに制限されるべきものではない。すなわち、上述した正極材料以外の構成要件に関しては何ら制限されるべきものではない。

【0042】

図3に、バイポーラ型でない扁平型（積層型）の非水電解質リチウムイオン二次電池の断面概略図を示す。図3に示すリチウムイオン二次電池31では、電池外装材32に高分子-金属を複合したラミネートフィルムを用いて、その周辺部の全部を熱融着にて接合することにより、正極集電体33の両面に正極活物質層34が形成された正極板、電解質層35、および負極集電体36の両面（発電要素の最下層および最上層用は片面）に負極活物質層37が形成された負極板を積層した発電要素38を収納し密封した構成を有している。また、上記の各電極板（正極板及び負極板）と導通される正極（端子）リード39および負極（端子）リード40が、各電極板の正極集電体33及び負極集電体36に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられ、上記熱融着部に挟まれて上記の電池外装材32の外部に露出される構造を有している。

【0043】

図4に、バイポーラ型の非水電解質リチウムイオン二次電池（以下、単にバイポーラ電池とも称する）の全体構造を模式的に表わした概略断面図を示す。図4に示したように、バイポーラ電池41では、1枚または2枚以上で構成される集電体42の片面に正極活物質層43を設け、もう一方の面に本発明の負極活物質層44を設けたバイポーラ電極45を、電解質層46を挟み隣合うバイポーラ電極45の正極活物質43と負極活物質層44とが対向するようになっている。すなわち、バイポーラ電池41では、集電体42の片方の面上に正極活物質層43を有し、他方の面上に負極活物質層44を有するバイポーラ電極45を、電解質層46を介して複数枚積層した構造の電極積層体（バイポーラ電池本体）47からなるものである。また、こうしたバイポーラ電極45等を複数枚積層した電極積層体47の最上層と最下層の電極45a、45bは、バイポーラ電極構造でなくてもよく、集電体42（または端子板）に必要な片面のみの正極活物質層43または負極活物質層44を配置した構造としてもよい。また、バイポーラ電池41では、上下両端の集電体42にそれぞれ正極および負極リード48、49が接合されている。

#### 【0044】

なお、バイポーラ電極45（電極45a、45bを含む）の積層回数は、所望する電圧に応じて調節する。また、バイポーラ電池41では、電池の厚みを極力薄くしても十分な出力が確保できれば、バイポーラ電極45の積層回数を少なくしてもよい。また、本発明のバイポーラ電池41では、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電極積層体47部分を電池外装材（外装パッケージ）50に減圧封入し、電極リード48、49を電池外装材50の外部に取り出した構造とするのがよい。このバイポーラ電池41の基本構成は、複数積層した単電池層（単セル）が直列に接続された構成ともいえるものである。このバイポーラ型の非水電解質リチウムイオン二次電池は、その電極構造が異なることを除いては、基本的には上述したバイポーラ型でない非水電解質リチウムイオン二次電池と同様であるため、各構成要素につき以下にまとめて説明する。

#### 【0045】

##### 〔集電体〕

本発明で用いることのできる集電体としては、特に制限されるものではなく、従来公知のものを利用することができる。例えば、アルミニウム箔、ステンレス（SUS）箔、ニッケルとアルミニウムのクラッド材、銅とアルミニウムのクラッド材、SUSとアルミニウムのクラッド材あるいはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく使える。また、金属表面に、アルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。また、場合によっては、2つ以上の金属箔を張り合わせた集電体を用いてもよい。複合集電体を用いる場合、正極集電体の材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、SUS、チタンなどの導電性金属を用いることができるが、アルミニウムが特に好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えば、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属を用いることができるが、SUS及びニッケル等が特に好ましい。また、複合集電体においては、正極集電体と負極集電体とは、互いに直接あるいは第三の材料からなる導電性を有する中間層を介して電氣的に接続していれば良い。また、正極集電体及び負極集電体には、平板（箔）のほか、ラスプレート、すなわちプレートに切目を入れたものをエキスパンドすることにより網目空間が形成されるプレートにより構成されているものを用いることもできる。

#### 【0046】

集電体の厚さは、特に限定されないが、通常は1～100 $\mu$ m程度である。

#### 【0047】

##### 〔正極活物質層〕

ここで、正極活物質層の構成材料としては、本発明の正極材料を用いることを特徴とするものであり、既に説明した通りであるので、ここでの説明は省略する。

#### 【0048】

正極活物質層の厚さは、特に限定するものではなく、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。一般的な正極活物質層の

厚さは1～500  $\mu\text{m}$ 程度であり、この範囲であれば本発明でも十分に利用可能であるが、本発明の正極材料の持つ機能を有効に発現するには、特に4～60  $\mu\text{m}$ の範囲とするのが望ましい。

#### 【0049】

##### 〔負極活物質層〕

負極活物質層に関しては、負極材料活物質を含む。この他にも、電子伝導性を高めるための導電助剤、バインダ、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩（リチウム塩）、高分子ゲルないし固体電解質（ホストポリマー、電解液など）などが含まれ得る。負極活物質の種類以外は、基本的に本発明の「非水電解質リチウムイオン電池用正極材料」の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

#### 【0050】

負極材料活物質としては、従来公知の溶液系のリチウムイオン電池でも使用される負極活物質を用いることができる。具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、アモルファスカーボン、コークスおよびメソフェーズピッチ系炭素繊維、グラファイト、非晶質炭素であるハードカーボンなどの炭素材料から選ばれてなる少なくとも1種を主材料とする負極活物質を用いることが望ましいが、特に限定されない。この他にも金属酸化物（特に遷移金属酸化物、具体的にはチタン酸化物）、金属（特に遷移金属、具体的にはチタン）とリチウムとの複合酸化物などを用いることもできる。

#### 【0051】

##### 〔非水電解質層〕

本発明では、その使用目的に応じて、（a）電解液を染み込ませたセパレータ、（b）高分子ゲル電解質、（c）高分子固体電解質のいずれにも適用し得るものである。

#### 【0052】

##### （a）電解液を染み込ませたセパレータ

セパレータに染み込ませることのできる電解液としては、既に説明した本発明の「非水電解質リチウムイオン電池用正極材料」の項の高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質塩および可塑剤）と同様のものを用いることができるため、ここでの説明は省略するが、電解液の好適な1例を示せば、電解質として、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBOB}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  および  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  の少なくとも1種類を用い、溶媒として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソランおよび $\gamma$ -ブチラクトンよりなるエーテル類から少なくとも1種類を用い、前記電解質を前記溶媒に溶解させることにより、電解質の濃度が0.5～2モル/リットルに調整されているものであるが、本発明はこれらに何ら制限されるべきものではない。

#### 【0053】

上記セパレータとしては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを用いることができるものであり、例えば、上記電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性シート（例えば、ポリオレフィン系微多孔質セパレータなど）、不織布セパレータなどを用いることができる。有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質を持つ上記ポリオレフィン系微多孔質セパレータは、電解質（電解液）との反応性を低く抑えることができるという優れた効果を有するものである。

#### 【0054】

上記ポリオレフィン系微多孔質セパレータなどの多孔性シートの材質としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、PP/PE/PPの3層構造をした積層体、ポリイミドなどが挙げられる。

#### 【0055】

不織布セパレータの材質としては、例えば、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン、ポリイミド、アラミドなど従来公知のものを用いることができ、使用目的（電解質層に要求される機械強度な

ど)に応じて、単独または混合して用いる。

#### 【0056】

また、不織布のかさ密度は、含浸させた高分子ゲル電解質により十分な電池特性を得られるものであればよく、特に制限されるべきものではない。すなわち、あまり不織布のかさ密度が大きすぎると、電解質層中の非電解質材料が占める割合が大きくなりすぎ、電解質層におけるイオン伝導度などを損なうおそれがあるためである。

#### 【0057】

上記セパレータ（不織布セパレータを含む）の厚みとして、使用用途により異なることから一義的に規定することはできないが、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、5～200 $\mu$ mであることが望ましい。セパレータの厚さが、かかる範囲にあることで、保持性、抵抗が増大するのを抑制することができる。また、セパレータに微粒が食い込むことによって発生する短絡の防止と、高出力のために電極間を狭くすることが望ましいという理由から、厚さ方向の機械的強度と高出力性の確保という効果がある。また電池を複数接続する場合には、電極面積が増大することから、電池の信頼性を高めるために上記範囲のなかでも厚形のセパレータを用いることが望ましい。

#### 【0058】

上記セパレータ（ポリオレフィン系微多孔質セパレータなど）の微細孔の径は、最大で1 $\mu$ m以下（通常、数十nm程度の孔径である）であることが望ましい。セパレータの微細孔の平均径が、上記範囲にあることで熱によってセパレータが溶融して微細孔が閉じる「シャットダウン現象」が速やかに起きるという理由から、異常時信頼性が上がり、その結果として耐熱性が向上するという効果がある。すなわち、過充電で電池温度が上昇していったとき（異常時）に、セパレータが溶融して微細孔が閉じる「シャットダウン現象」が速やかに起きることで、電池（電極）の正極（+）から負極（-）側に $Li$ イオンが通れなくなり、それ以上は充電できなくなる。そのため過充電できなくなり、過充電が解消する。その結果、電池の耐熱性（安全性）が向上するほか、ガスがでて電池外装材の熱融着部（シール部）が開くのを防止できる。ここでセパレータの微細孔の平均径は、セパレータを走査電子顕微鏡等で観察し、その写真をイメージアナライザ等で統計的に処理した平均径として算出される。

#### 【0059】

上記セパレータ（ポリオレフィン系微多孔質セパレータなど）の空孔率は20～50%であることが望ましい。セパレータの空孔率が、上記範囲にあることで電解質（電解液）の抵抗による出力低下の防止と、微粒がセパレータの空孔（微細孔）を貫くことによる短絡の防止という理由から出力と信頼性の両方を確保するという効果がある。ここでセパレータの空孔率とは、原材料レジンの密度と最終製品のセパレータの密度から体積比として求められる値である。

#### 【0060】

また不織布セパレータの空孔率は50～90%であることが好ましい。空孔率が50%未満では、電解質の保持性が悪化し、90%超では強度が不足する。

#### 【0061】

上記セパレータへの電解液の含浸量は、セパレータの保液能力範囲まで含浸させればよいが、当該保液能力範囲を超えて含浸させてもよい。これは、電解質シール部に樹脂を注入して電解質層からの電解液の染み出しを防止できるため、該電解質層に保液できる範囲であれば含浸可能である。該電解液は、真空注液法などにより注液した後、完全にシールすることができるなど、従来公知の方法でセパレータに電解液を含浸させることができる。

#### 【0062】

(b) 高分子ゲル電解質及び (c) 高分子固体電解質

高分子ゲル電解質および高分子固体電解質としては、既に説明した本発明の「非水電解質リチウムイオン電池用正極材料」の項の高分子ゲル電解質および高分子固体電解質と同

様のものを用いることができるため、ここでの説明は省略する。

【0063】

なお、上記(a)～(c)の電解質層は、1つの電池の中で併用してもよい。

【0064】

また、高分子電解質は、高分子ゲル電解質層、正極活物質層、負極活物質層に含まれ得るが、同一の高分子電解質を使用してもよく、層によって異なる高分子電解質を用いてもよい。

【0065】

ところで、現在好ましく使用される高分子ゲル電解質用のホストポリマーは、PEO、PPOのようなポリエーテル系高分子である。このため、高温条件下における正極側での耐酸化性が弱い。従って、酸化還元電位の高い正極材料を使用する場合には、負極(活物質層)の容量が、高分子ゲル電解質層を介して対向する正極(活物質層)の容量より少ないことが好ましい。負極(活物質層)の容量が対向する正極(活物質層)の容量より少ないと、充電末期に正極電位が上がり過ぎることを防止できる。なお、正極(活物質層)および負極(活物質層)の容量は、正極(活物質層)および負極(活物質層)を製造する際の理論容量として、製造条件から求めることができる。完成品の容量を測定装置で直接測定してもよい。ただし、負極(活物質層)の容量を対向する正極(活物質層)の容量と比べて少ないと、負極電位が下がりすぎて電池の耐久性が損なわれる恐れがあるので充放電電圧に注意する必要がある。例えば、一のセル(単電池層)の平均充電電圧を使用する正極活物質の酸化還元電位に対して適切な値に設定して、耐久性が低下しないように注意する。

【0066】

電池を構成する電解質層の厚さは、特に限定するものではない。しかしながら、コンパクトな電池を得るためには、電解質としての機能が確保できる範囲で極力薄くすることが好ましく、電解質層の厚さは5～200 $\mu$ mであることが望ましい。

【0067】

[絶縁層]

絶縁層は、主にバイポーラ型電池の場合に用いられる。この絶縁層は、電池内で隣り合う集電体同士が接触したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こるのを防止する目的で、各電極の周囲に形成されてなるものである。本発明では、必要に応じて、電極の周囲に絶縁層を設けてもよい。これは、車両駆動用ないし補助用電源として利用するような場合には、電解液による短絡(液落)を完全に防止する必要がある。さらに、電池への振動や衝撃が長期にわたり負荷される。そのため、電池寿命の長期化の観点からは、絶縁層を設置することがより長期間の信頼性、安全性を確保する上で望ましく、高品質の大容量電源を提供できる点で望ましいためである。

【0068】

該絶縁層としては、絶縁性、固体電解質の脱落に対するシール性や外部からの水分の透湿に対するシール性(密封性)、電池動作温度下での耐熱性を有するものであればよく、例えば、エポキシ樹脂、ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミドなどが使用できるが、耐蝕性、耐薬品性、作り易さ(製膜性)、経済性などの観点からは、エポキシ樹脂が好ましい。

【0069】

[正極および負極端子板]

正極および負極端子板は、必要に応じて使用すればよい。例えば、バイポーラ型のリチウムイオン電池の場合では、積層(ないし巻回)構造によっては、最外部の集電体から電極端子を直接取り出しても良く、この場合には正極および負極端子板は用いなくとも良い(図4参照のこと)。

【0070】

正極および負極端子板を用いる場合には、端子としての機能を有するほか、薄型化の観点からは極力薄い方がよいが、積層されてなる電極、電解質および集電体はいずれも機械

的強度が弱いため、これらを両側から挟みし支持するだけの強度を持たせることが望ましい。さらに、端子部での内部抵抗を抑える観点から、正極および負極端子板の厚さは、通常 0.1 ~ 2 mm 程度が望ましいといえる。

#### 【0071】

正極および負極端子板の材質は、従来公知のリチウムイオン電池で用いられる材質を用いることができる。例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金などを利用することができる。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウムを用いることが好ましい。

#### 【0072】

正極端子板と負極端子板との材質は、同一の材質を用いてもよいし、異なる材質のものを用いてもよい。さらに、これら正極および負極端子板は、材質の異なるものを多層に積層したものであってもよい。

#### 【0073】

##### [正極および負極リード]

正極および負極リードに関しては、バイポーラ型に限らず、バイポーラ型ではない従来公知のリチウムイオン電池で用いられるリードと同様のものを用いることができる。なお、電池外装材（電池ケース）から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆しておくのが好ましい。

#### 【0074】

##### [電池外装材（電池ケース）]

バイポーラ型に限らず、リチウムイオン電池では、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電池本体である電池積層体ないし電池巻回体全体を電池外装材ないし電池ケースに収容するのが望ましい。軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）の両面をポリプロピレンフィルム等の絶縁体（好ましく耐熱性の絶縁体）で被覆した高分子-金属複合ラミネートフィルムなど、従来公知の電池外装材を用いて、その周辺部の一部または全部を熱融着にて接合することにより、電池積層体を収納し密封した構成とするのが好ましい。この場合、上記正極および負極リードは、上記熱融着部に挟まれて上記電池外装材の外部に露出される構造とすればよい。また熱伝導性に優れた高分子-金属複合ラミネートフィルムなどを用いることが、自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を電池動作温度まですばやく加熱することができる点で好ましい。高分子-金属複合ラミネートフィルムとしては、特に制限されるべきものではなく、高分子フィルム間に金属フィルムを配置し全体を積層一体化してなる従来公知のものを使用することができる。具体例としては、例えば、高分子フィルムからなる外装保護層（ラミネート最外層）、金属フィルム層、高分子フィルムからなる熱融着層（ラミネート最内層）のように配置し全体を積層一体化してなるものが挙げられる。詳しくは、外装材に用いられる高分子-金属複合ラミネートフィルムは、上記金属フィルムの両面に、高分子フィルムとして、まず耐熱絶縁樹脂フィルムを形成し、少なくとも片面側の耐熱絶縁樹脂フィルム上に熱融着絶縁性フィルムが積層されたものである。かかるラミネートフィルムは、適当な方法にて熱融着させることにより、熱融着絶縁性フィルム部分が融着して接合し熱融着部が形成される。上記金属フィルムとしては、アルミニウムフィルム等が例示できる。また、上記絶縁性樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテトラフタレートフィルム（耐熱絶縁性フィルム）、ナイロンフィルム（耐熱絶縁性フィルム）、ポリエチレンフィルム（熱融着絶縁性フィルム）、ポリプロピレンフィルム（熱融着絶縁性フィルム）等が例示できる。ただし、本発明の外装材は、これらに制限されるべきものではない。こうしたラミネートフィルムでは、超音波溶着等により熱融着絶縁性フィルムを利用して1対ないし1枚（袋状）のラミネートフィルムの熱融着による接合を、容易かつ確実に行うことができる。なお、電池の長期信頼性を最大限高めるためには、ラミネートシート構成要素である金属フィルム同士を直接接合してもよい。金属フィルム間にある熱融着性樹脂を除去もしくは破壊して金属フィルム同士を接合するには超音波溶着を用い

ることができる。

#### 【0075】

次に、本発明の非水電解質リチウムイオン二次電池の用途としては、例えば、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）や燃料電池自動車やハイブリッド燃料電池自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。この場合には、本発明の非水電解質リチウムイオン電池を複数個接続して構成した組電池とすることが望ましい。すなわち、本発明では、上記非水電解質リチウムイオン二次を複数個、並列接続または直列接続または並列－直列接続または直列－並列接続の少なくとも一つを用いて組電池（車両用サブモジュール）とすることができる。これにより、種々の車両用ごとの容量・電圧の要望を基本の電池の組み合わせで対応が可能になる。その結果、必要エネルギー、出力の設計選択性を容易にすることが可能になる。そのため種々の車両用ごとに異なる電池を設計、生産する必要がなく、基本となる電池の大量生産が可能となり、量産化によるコスト削減が可能となる。以下に、当該組電池（車両用サブモジュール）の代表的な実施形態につき、図面を用いて簡単に説明する。

#### 【0076】

図5に本発明のバイポーラ電池（24V、50mAh）を2直20並に接続した組電池（42V1Ah）の模式図を示す。並列部分のタブは銅のバスバー56、58で接続し、直列部分はタブ48、49同士を振動溶着して接続した。直列部分の端部を端子62、64に接続して、正負の端子を構成している。電池の両側には、バイポーラ電池41の各層の電圧を検知する検知タブ60を取り出し、それらの検知線53を組電池51の前部に取り出している。詳しくは、図5に示す組電池51を形成するには、バイポーラ電池41を5枚並列にバスバー56で接続し、5枚並列にしたバイポーラ電池41をさらに電極タブ同士を接続して2枚直列にし、これらを4層積層して並列にバスバー58で接続して金属製の組電池ケース55に収納する。このように、バイポーラ電池41を任意の個数直並列に接続することによって、所望の電流、電圧、容量に対応できる組電池51を提供することができる。該組電池51には、正極端子62、負極端子64が金属製の組電池ケース55の側面前部に形成されており、電池を直並列に接続後、例えば、各バスバー56と各正極端子62、負極端子64とが端子リード59で接続されている。また、該組電池51には、電池電圧（各単電池層、更にはバイポーラ電池の端子間電圧）を監視するために検知タブ端子54が金属製の組電池ケース55の正極端子62及び負極端子64が設けられている側面前部に設置されている。そして、各バイポーラ電池41の電圧検知タブ60が全て検知線53を介して検知タブ端子54に接続されている。また、組電池ケース55の底部には、外部弾性体52が取り付けられており、組電池51を複数積層して複合組電池を形成するような場合に、組電池51間距離を保ち、防振性、耐衝撃性、絶縁性、放熱性などを向上することができる。

#### 【0077】

また、この組電池51には、使用用途に応じて、上記検知タブ端子54以外にも各種計測機器や制御機器類を設けてもよい。さらにバイポーラ電池1の電極タブ（48、49）同士や検知タブ60と検知線53とを連結するためには、超音波溶接、熱溶接、レーザ溶接または電子ビーム溶接により、または、リベットのようなバスバー56、58を用いて、またはカシメの手法を用いて、連結するようにしてもよい。さらにバスバー56、58と端子リード59等とを連結するためにも、超音波溶接、熱溶接、レーザ溶接または電子ビーム溶接を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。

#### 【0078】

上記外部弾性体52にも、本発明の電池で用いた樹脂群と同様の材料を用いることができるが、これらに制限されるものではない。

#### 【0079】

また、本発明の組電池では、本発明のバイポーラ型の非水電解質リチウムイオン電池（以下、単にバイポーラ電池ともいう）と、該バイポーラ電池と正負極電極材料を同一とし

該バイポーラ電池の構成単位数を直列することにより電圧を同一にした本発明の非水電解質リチウムイオン二次電池（以下、単にバイポーラ型でない電池ともいう）と、を並列に接続したものであってもよい。すなわち、組電池を形成する電池は、本発明のバイポーラ電池とバイポーラ型ではない電池（但し、全ての電池が必ずしも本発明の電池でなくともよい）とを混在させても良い。これにより、出力重視のバイポーラ電池と、エネルギー重視のバイポーラ型でない電池の組み合わせでお互いの弱点を補う組電池ができ、組電池の重量・サイズを小さくすることができる。それぞれのバイポーラ電池とバイポーラ型でない電池をどの程度の割合で混在させるかは、組電池として要求される安全性能、出力性能に応じて決める。

#### 【0080】

また、図6にバイポーラ電池A（4.2V、50mAh）とバイポーラ型でない電池B（4.2V、1Ah）10直（4.2V）を並列に連結した組電池を示す。バイポーラ型でない電池Bとバイポーラ電池Aは電圧が等しくなり、その部分で並列接続を形成している。この組電池51'は、出力の分担をバイポーラ電池Aが有し、エネルギーの分担をバイポーラ型でない電池Bが有する構造である。これは、出力とエネルギーを両立することが困難な組電池において、非常に有効な手段である。この組電池51'でも、並列部分及び図の横方向に隣り合うバイポーラ型でない電池B間を直列接続する部分のタブは銅のバスバー56で接続し、図の縦方向に隣り合う一般電池B間を直列接続する部分はタブ39、40同士を振動溶着して接続した。バイポーラ型でない電池Bとバイポーラ電池Aを並列接続している部分の端部を端子62、64に接続して、正負の端子を構成している。バイポーラ電池Aの両側には、バイポーラ電池Aの各層の電圧を検知する検知タブ60を取り出し、それらの検知線（図示せず）を組電池51'の前部に取り出している以外は、図5の組電池51と同様であるので、同じ部材には同じ符号を付した。詳しくは、図6に示す組電池51'を形成するには、バイポーラ型でない電池B10枚を端から順番にバスバー56および振動溶着して直列に接続した。さらに、バイポーラ電池Aと直列接続された両端のバイポーラ型でない電池Bとをそれぞれバスバー56で並列に接続して金属製の組電池ケース55に収納する。このように、バイポーラ電池Aを任意の個数直並列に接続することによって、所望の電流、電圧、容量に対応できる組電池51'を提供することができる。該組電池50'にも、正極端子62、負極端子64が金属製の組電池ケース55の側面前部に形成されており、電池A、Bを直並列に接続後、例えば、各バスバー56と各正極端子62、負極端子64とが端子リード59で接続されている。また、該組電池51'には、電池電圧（バイポーラ電池Aの各単電池層、更にはバイポーラ電池A及びバイポーラ型でない電池Bの端子間電圧）を監視するために検知タブ端子54が金属製の組電池ケース55の正極端子62及び負極端子64が設けられている側面前部に設置されている。そして、各バイポーラ電池A（更にはバイポーラ型でない電池B）の検知タブ60が全て検知線（図示せず）を介して検知タブ端子54に接続されている。また、組電池ケース55の低部には、外部弾性体52が取り付けられており、組電池51'を複数積層して複合組電池を形成するような場合に、組電池51'間距離を保ち、防振性、耐衝撃性、絶縁性、放熱性などを向上することができる。

#### 【0081】

また本発明の組電池では、更に上記のバイポーラ電池を直並列接続して第1組電池ユニットを形成するとともに、この第1組電池ユニットの端子間電圧と電圧を同一にするバイポーラ電池以外の二次電池が直並列接続されてなる第2組電池ユニットを形成し、この第1組電池ユニットと第2組電池ユニットを並列接続することによって組電池としても良いなど、特に制限されるものではない。

#### 【0082】

なお、組電池の他の構成要件に関しては、何ら制限されるべきものではなく、既存のバイポーラ型でないリチウムイオン二次電池を用いた組電池の構成要件と同様のものが適宜適用することができるものであり、従来公知の組電池用の構成部材および製造技術が利用できるため、ここでの説明は省略する。

## 【0083】

次に、上記の組電池（車両用サブモジュール）を少なくとも2以上直列、並列、または直列と並列の複合接続した複合組電池（車両用組電池）とすることで、使用目的ごとの電池容量や出力に対する要求に、新たに組電池を作製することなく、比較的安価に対応することが可能になる。すなわち、本発明の複合組電池は、組電池（本発明のバイポーラ電池ないしバイポーラ型でない電池だけで構成したもの、本発明のバイポーラ電池とバイポーラ型でない電池とで構成したものなど）を少なくとも2以上直列、並列、または直列と並列の複合接続したことを特徴とするものであり、基準の組電池を製造し、それを組み合わせて複合組電池とすることで、組電池の仕様をチューニングできる。これにより、仕様の異なる沢山の組電池種を製造しなくてよいため、複合組電池コストを減少することができる。

## 【0084】

複合組電池としては、例えば、図5に記載のバイポーラ電池を用いた組電池（42V、1Ah）6並に接続した複合組電池（42V、6Ah）の模式図が図7である。複合組電池を構成する各組電池は連結版と固定ねじにより一体化し、組電池の間に弾性体を設置して防振構造を形成している。また、組電池のタブは板状のバスバーで連結している。すなわち、図7に示したように、上記の組電池51を6組並列に接続して複合組電池70とするには、各組電池ケース55の蓋体に設けられた組電池51のタブ（正極端子62および負極端子64）を、板状のバスバーである外部正極端子部、外部負極端子部を有する組電池正極端子連結板72、組電池負極端子連結板74を用いてそれぞれ電氣的に接続する。また、各組電池ケース55の両側面に設けられた各ネジ孔部（図示せず）に、該固定ネジ孔部に対応する開口部を有する連結板76を固定ネジ77で固定し、各組電池51同士を連結する。また、各組電池51の正極端子62および負極端子64は、それぞれ正極および負極絶縁カバーにより保護され、適当な色、例えば、赤色と青色に色分けすることで識別されている。また、組電池51の間、詳しくは組電池ケース55の底部に外部弾性体52を設置して防振構造を形成している。

## 【0085】

また、上記複合組電池では、これを構成する複数の組電池をそれぞれ脱着可能に接続しておくのが望ましい。このように、組電池を複数直並列接続されてなる複合組電池では、一部の電池、組電池が故障しても、その故障部分を交換するだけで修理が可能となるためである。

## 【0086】

また、本発明の車両は、上記組電池および／または上記複合組電池を搭載することを特徴とするものである。これにより、軽く小さい電池にすることでスペース要望の大きな車両要望に合致できる。電池のスペースを小さくすることで、車両の軽量化も達成できる。

## 【0087】

図8に示したように、複合組電池70を、車両（例えば、電気自動車等）に搭載するには、電気自動車80の車体中央部の座席（シート）下に搭載する。座席下に搭載すれば、車内空間およびトランクルームを広く取ることができるからである。なお、電池を搭載する場所は、座席下に限らず、車両の床下、シートバック裏、後部トランクルームの下部でも良いし、車両前方のエンジンルームでも良い。

## 【0088】

なお、本発明では、複合組電池だけではなく、使用用途によっては、組電池を車両に搭載するようにしてもよいし、これら複合組電池と組電池を組み合わせて搭載するようにしてもよい。また、本発明の複合組電池または組電池を駆動用電源や補助電源として搭載することのできる車両としては、上記の電気自動車、燃料電池自動車やこれらのハイブリッドカーが好ましいが、これらに制限されるものではない。また、本発明の組電池および／または複合組電池を、例えば、駆動用電源や補助電源等として搭載することのできる車両としては、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、燃料電池自動車、ハイブリッド燃料電池自動車等が好ましいが、これらに制限されるものではない。

## 【実施例】

## 【0089】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明の内容を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0090】

実施例 1～42、85、86 及び比較例 1～2

## 1. 正極の作製

表 1 に示す LiNi 酸化物（平均粒径  $8\mu\text{m}$ ）表面に表 1 に示す Li 化合物を  $500\text{nm}$  の厚さになるように被覆（コート）して添着したもの（実施例 1～42、85、86）ないし表 1 に示す LiNi 酸化物（平均粒径  $8\mu\text{m}$ ）（比較例 1～2；Li 化合物添着せず）をそれぞれ 75 質量%、導電助剤のアセチレンブラックを 10 質量%、バインダのポリフッ化ビニリデンを 15 質量%の割合で、溶媒として N-メチエル-2-ピロリドン（NMP）を加えて攪拌してスラリーを調製して、これを正極集電体のアルミ箔（厚さ  $20\mu\text{m}$ ）上にアプリケーターにて塗布して、真空乾燥機にて  $80^\circ\text{C}$  程度で加熱乾燥した後、電極を直径  $15\text{mm}$  に打ち抜き、 $90^\circ\text{C}$  にて高真空にて 6 時間乾燥した。打ち抜いた正極活物質層の厚さは  $50\mu\text{m}$  であった。なお、LiNi 酸化物への Li 化合物の被覆（コート）の方法は、メカノフュージョンを用いて被覆厚さが  $500\text{nm}$  となるように作製した。

## 【0091】

## 2. 負極の作製

負極活物質粉末として炭素系材料のカーボンを 85 質量%、導電助剤のアセチレンブラックを 8 質量%、気相成長カーボンファイバー（VGCF）を 2 質量%、バインダのポリフッ化ビニリデンを 5 質量%に、溶媒として N-メチエル-2-ピロリドン（NMP）を加えて攪拌してスラリーを調製して、アプリケーターにて、負極集電体の銅箔（厚さ  $20\mu\text{m}$ ）の上に塗布して、真空乾燥機にて  $80^\circ\text{C}$  程度で加熱乾燥した後、電極を直径  $16\text{mm}$  に打ち抜き、 $90^\circ\text{C}$  にて高真空にて 6 時間乾燥した。打ち抜いた負極の厚さ（負極活物質層）は  $80\mu\text{m}$  であった。

## 【0092】

## 3. 電池の作製と評価

上記で作製した正極（実施例 1～42、85、86 および比較例 1～2）及び負極（全て同じ）を用いて、それぞれの電池（コインセル）を構成した。詳しくは、セパレータにはポリプロピレン（PP）系微多孔質セパレータ（微細孔の平均孔径  $800\text{nm}$ 、空孔率 35%、厚さ  $30\mu\text{m}$ ）を用い、非水系電解液には 1.0M の  $\text{LiPF}_6$  の EC+DEC 溶液を用いて、コインセルを組んだ。正負極の容量バランスは正極支配とした。

## 【0093】

セル作製直後、正極の換算で 0.2C にて 4.1V まで充電し、室温で 1 週間保存した。その後、直流により内部抵抗を求め、4.1V、 $60^\circ\text{C}$  にて一ヶ月保存し、その後初期と同様に直流により内部抵抗を求めた。また、電池の膨れ（最大膨れ）も併せて測定した。得られた結果を表 1 に示す。

## 【0094】

実施例 43～84、87、88 及び比較例 3～4

表 1 に示す LiNi 酸化物（平均粒径  $8\mu\text{m}$ ）表面に表 1 に示す Li 化合物を  $500\text{nm}$  の厚さになるように被覆（コート）して添着したもの（実施例 1～42、85、86）ないし表 1 に示す LiNi 酸化物（平均粒径  $8\mu\text{m}$ ）（比較例 1～2；Li 化合物添着せず）に代えて、表 2 に示す LiNi 酸化物（平均粒径  $8\mu\text{m}$ ）表面に表 2 に示す Li 化合物を、LiNi 酸化物の体積 100 に対して 1 になるように点在して添着したもの（実施例 43～84、87、88）ないし表 2 に示す LiNi 酸化物（平均粒径  $8\mu\text{m}$ ）（比較例 3～4；Li 化合物添着せず）をそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極の作製、負極の作製及び電池の作製と評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

## 【0095】

【表 1-1】

|        | 正極材料活物質のLiNi酸化物の種類   | 添着したLi化合物の種類  | 添着したLi化合物の厚さ<br>(nm) | 電池の膨れ<br>量 (%) | 電池の内部<br>抵抗上昇率<br>(%) |
|--------|--|---|----------------------|----------------|-----------------------|
| 実施例 1  | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | リン酸リチウム   | 500                  | 3              | 1.5                   |
| 実施例 2  | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.36}$               | 500                  | 2              | 1.6                   |
| 実施例 3  | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 化合物                | 500                  | 2              | 1.4                   |
| 実施例 4  | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiI}$ 化合物     | 500                  | 3              | 1.5                   |
| 実施例 5  | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 化合物                        | 500                  | 3              | 1.7                   |
| 実施例 6  | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 化合物 | 500                  | 3              | 1.6                   |
| 実施例 7  | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | コバルト酸リチウム   | 500                  | 2              | 1.4                   |
| 実施例 8  | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | マンガン酸リチウム   | 500                  | 2              | 1.4                   |
| 実施例 9  | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | $\text{LiFePO}_4$   | 500                  | 3              | 1.7                   |
| 実施例 10 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | 水酸化リチウム   | 500                  | 3              | 1.5                   |
| 実施例 11 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | フッ化リチウム   | 500                  | 3              | 1.6                   |
| 実施例 12 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | 酢酸リチウム  | 500                  | 2              | 2.3                   |
| 実施例 13 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | リチウムアセチリドエチレンジアミン   | 500                  | 3              | 2.2                   |
| 実施例 14 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | 安息香酸リチウム  | 500                  | 1              | 2.4                   |
| 実施例 15 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | 臭化リチウム  | 500                  | 2              | 2.5                   |
| 実施例 16 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | 炭酸リチウム  | 500                  | 2              | 2.3                   |
| 実施例 17 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | 硝酸リチウム  | 500                  | 1              | 2.2                   |
| 実施例 18 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | シュウ酸リチウム  | 500                  | 3              | 2.5                   |
| 実施例 19 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | ピルビン酸リチウム   | 500                  | 1              | 2.6                   |
| 実施例 20 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | ステアリン酸リチウム  | 500                  | 1              | 2.3                   |
| 実施例 21 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | 酒石酸リチウム   | 500                  | 1              | 2.3                   |
| 実施例 85 | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | 硫酸リチウム  | 500                  | 1              | 2.1                   |
| 比較例 1  | $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | なし  | —                    | 15             | 2.7                   |

(注 1) 電池の膨れ量 (%) は、製造直後 (初期) の SOC100% での電池の大きさを 100% として、60℃ 一ヶ月保存後の電池の大きさを膨れ量 (%) を表した。

(注 2) 表中の内部抵抗上昇率は、コートしていない材料の製造直後 (初期) の内部抵抗値を基準とし、60℃ で一ヶ月保存後の内部抵抗の上昇率 (%) を表した。

【0096】

【表 1-2】

|       | 正極材料活物質のLiNi酸化物の種類                                   | 添着したLi化合物の種類  | 添着したLi化合物の厚さ<br>(nm) | 電池の膨れ<br>量 (%) | 電池の内部<br>抵抗上昇率<br>(%) |
|-------|--|---|----------------------|----------------|-----------------------|
| 実施例22 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | リン酸リチウム   | 500                  | 2              | 2.0                   |
| 実施例23 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2.9</sub> PO <sub>3.3</sub> N <sub>0.36</sub>                   | 500                  | 2              | 1.8                   |
| 実施例24 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 化合物                     | 500                  | 2              | 1.9                   |
| 実施例25 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -LiI化合物                 | 500                  | 3              | 2.1                   |
| 実施例26 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> S-SiS <sub>2</sub> 化合物                                  | 500                  | 1              | 1.7                   |
| 実施例27 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> S-SiS <sub>2</sub> -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 化合物 | 500                  | 1              | 1.6                   |
| 実施例28 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | コバルト酸リチウム   | 500                  | 1              | 1.9                   |
| 実施例29 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | マンガン酸リチウム   | 500                  | 2              | 2.0                   |
| 実施例30 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | LiFePO <sub>4</sub>   | 500                  | 3              | 2.1                   |
| 実施例31 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 水酸化リチウム   | 500                  | 1              | 1.8                   |
| 実施例32 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | フッ化リチウム   | 500                  | 1              | 1.9                   |
| 実施例33 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 酢酸リチウム  | 500                  | 2              | 3.0                   |
| 実施例34 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | リチウムアセチドエチレンジアミン  | 500                  | 3              | 2.9                   |
| 実施例35 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 安息香酸リチウム  | 500                  | 1              | 3.1                   |
| 実施例36 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 臭化リチウム  | 500                  | 1              | 3.1                   |
| 実施例37 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 炭酸リチウム  | 500                  | 2              | 3.0                   |
| 実施例38 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 硝酸リチウム  | 500                  | 2              | 3.2                   |
| 実施例39 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | シュウ酸リチウム  | 500                  | 3              | 3.1                   |
| 実施例40 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | ピルビン酸リチウム   | 500                  | 3              | 2.9                   |
| 実施例41 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | ステアリン酸リチウム  | 500                  | 3              | 2.5                   |
| 実施例42 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 酒石酸リチウム   | 500                  | 3              | 2.9                   |
| 実施例86 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 硫酸リチウム  | 500                  | 2              | 2.3                   |
| 比較例2  | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | なし  | -                    | 10             | 3.5                   |

(注1) 電池の膨れ量 (%) は、製造直後 (初期) のSOC100%での電池の大きさを100%として、60℃一ヶ月保存後の電池の大きさを膨れ量 (%) を表した。

(注2) 表中の内部抵抗上昇率は、コートしていない材料の製造直後 (初期) の内部抵抗値を基準とし、60℃で一ヶ月保存後の内部抵抗の上昇率 (%) を表した。

【表2-1】

|       | 正極材料活物質のLiNi酸化物の種類  | 添着したLi化合物の種類  | 添着したLi化合物の量(体積%) | 電池の膨れ量(%) | 電池の内部抵抗上昇率(%) |
|-------|---|---|------------------|-----------|---------------|
| 実施例43 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | リン酸リチウム   | 1                | 5         | 1.3           |
| 実施例44 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2.9</sub> PO <sub>3.3</sub> N <sub>0.36</sub>                   | 1                | 6         | 1.4           |
| 実施例45 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 化合物                     | 1                | 5         | 1.3           |
| 実施例46 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -LiI化合物                 | 1                | 6         | 1.5           |
| 実施例47 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> S-SiS <sub>2</sub> 化合物                                  | 1                | 5         | 1.6           |
| 実施例48 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> S-SiS <sub>2</sub> -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 化合物 | 1                | 5         | 1.4           |
| 実施例49 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | コバルト酸リチウム   | 1                | 5         | 1.5           |
| 実施例50 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | マンガン酸リチウム   | 1                | 6         | 1.3           |
| 実施例51 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | LiFePO <sub>4</sub>   | 1                | 4         | 1.4           |
| 実施例52 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | 水酸化リチウム   | 1                | 4         | 1.2           |
| 実施例53 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | フッ化リチウム   | 1                | 5         | 1.6           |
| 実施例54 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | 酢酸リチウム  | 1                | 4         | 1.4           |
| 実施例55 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | リチウムアセチルドエチレンジアミン   | 1                | 4         | 2.3           |
| 実施例56 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | 安息香酸リチウム  | 1                | 5         | 2.4           |
| 実施例57 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | 臭化リチウム  | 1                | 6         | 2.2           |
| 実施例58 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | 炭酸リチウム  | 1                | 4         | 2.6           |
| 実施例59 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | 硝酸リチウム  | 1                | 4         | 2.5           |
| 実施例60 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | シュウ酸リチウム  | 1                | 4         | 2.2           |
| 実施例61 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | ピルビン酸リチウム   | 1                | 6         | 2.3           |
| 実施例62 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | ステアリン酸リチウム  | 1                | 6         | 2.4           |
| 実施例63 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | 酒石酸リチウム   | 1                | 5         | 2.3           |
| 実施例87 | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | 硫酸リチウム  | 1                | 5         | 2.1           |
| 比較例3  | LiNi <sub>0.83</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | なし  | -                | 17        | 2.7           |

(注1) 電池の膨れ量(%)は、製造直後(初期)のSOC100%における電池の大きさを100%として、60℃ヶ月保存後の電池の大きさ=膨れ量(率)(%)を表した。

(注2) 表中の内部抵抗上昇率は、コートしていない材料の製造直後(初期)の内部抵抗値を1とし、60℃でヶ月保存後の内部抵抗の上昇率(%)を表した。

【表 2-2】

|       | 正極材料活物質のLiNi酸化物の種類                                   | 添着したLi化合物の種類  | 添着したLi化合物の量<br>(体積%) | 電池の膨れ<br>量 (%) | 電池の内部<br>抵抗上昇率<br>(%) |
|-------|--|---|----------------------|----------------|-----------------------|
| 実施例64 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | リン酸リチウム   | 1                    | 6              | 1.4                   |
| 実施例65 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2.9</sub> PO <sub>3.3</sub> N <sub>0.36</sub>                   | 1                    | 4              | 1.2                   |
| 実施例66 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 化合物                     | 1                    | 4              | 1.3                   |
| 実施例67 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -LiI化合物                 | 1                    | 4              | 1.4                   |
| 実施例68 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> S-SiS <sub>2</sub> 化合物                                  | 1                    | 6              | 1.3                   |
| 実施例69 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> S-SiS <sub>2</sub> -Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 化合物 | 1                    | 6              | 1.2                   |
| 実施例70 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | コバルト酸リチウム   | 1                    | 5              | 1.3                   |
| 実施例71 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | マンガン酸リチウム   | 1                    | 4              | 1.4                   |
| 実施例72 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | LiFePO <sub>4</sub>   | 1                    | 4              | 1.2                   |
| 実施例73 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 水酸化リチウム   | 1                    | 4              | 1.5                   |
| 実施例74 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | フッ化リチウム   | 1                    | 6              | 1.2                   |
| 実施例75 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 酢酸リチウム  | 1                    | 4              | 2.3                   |
| 実施例76 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | リチウムアセチルドエチレンジアミン   | 1                    | 5              | 2.4                   |
| 実施例77 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 安息香酸リチウム  | 1                    | 4              | 2.3                   |
| 実施例78 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 臭化リチウム  | 1                    | 6              | 2.2                   |
| 実施例79 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 炭酸リチウム  | 1                    | 5              | 2.5                   |
| 実施例80 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 硝酸リチウム  | 1                    | 6              | 2.3                   |
| 実施例81 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | シュウ酸リチウム  | 1                    | 5              | 2.5                   |
| 実施例82 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | ピルビン酸リチウム   | 1                    | 5              | 2.3                   |
| 実施例83 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | ステアリン酸リチウム  | 1                    | 5              | 2.5                   |
| 実施例84 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 酒石酸リチウム   | 1                    | 6              | 2.3                   |
| 実施例88 | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 硫酸リチウム  | 1                    | 6              | 2.2                   |
| 比較例4  | LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | なし  | -                    | 10             | 3.5                   |

(注1) 電池の膨れ量 (%) は、製造直後 (初期) のSOC100%における電池の大きさを100%として、60℃一ヶ月保存後の電池の大きさ=膨れ量 (率) (%) を表した。

(注2) 表中の内部抵抗上昇率は、コートしていない材料の製造直後 (初期) の内部抵抗値を1とし、60℃で一ヶ月保存後の内部抵抗の上昇率 (%) を表した。

【0099】

上記表1、2の結果から、正極材料としてLiNi酸化物表面にLi化合物を添着した

ものを含育してなる実施例では、いづれも場合にも、LiNi 酸化物表面をLi 化合物で添着していない比較例に対して、電池の膨れを抑える事ができることが確認できた。さらに、電池性能に関しても保存後の内部抵抗上昇率を比較例と同等かそれ以下に抑える事ができることが確認できた。このことから、電圧が高い状態（充電状態）で高温（60℃以上）、具体的には車での使用、特にエンジンルーム乃至モータ近傍に載せた場合、60℃程度の環境下に置かれたような場合での充放電においても十分に機能することがわかった。すなわち、電圧が高い状態（充電状態）で高温下にあっても自然に反応が進行してしまいガス発生したり、内部抵抗が上昇するという問題もなく有効に機能することがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0100】

【図1】本発明の正極材料に用いられる、LiNi 酸化物表面を被覆（コート）するようにLi 化合物が添着されてなる粒子の様子を模式的に表した図面である。

【図2】本発明の正極材料に用いられる、LiNi 酸化物表面に点在するようにLi 化合物が添着されてなる粒子の様子を模式的に表した図面である。

【図3】バイポーラ型でない扁平型（積層型）の非水電解質リチウムイオン二次電池の断面概略図を示す。

【図4】バイポーラ型の非水電解質リチウムイオン二次電池の全体構造を模式的に表わした概略断面図を示す。

【図5】本発明のバイポーラ電池を2直20並に接続した組電池の一例を示す模式図である。図5（a）は組電池の平面図であり、図5（b）は組電池の正面図であり、図5（c）は組電池の右側面図であって、これら図5（a）～（c）では、いづれもバイポーラ電池を直列と並列の混合に接続した様子がわかるように外部ケースを透過して組電池内部を表わしたものである。

【図6】本発明のバイポーラ電池Aと本発明のバイポーラ型でないリチウムイオン二次電池B10直を並列に連結した組電池の一例を示す図である。図6（a）は組電池の平面図であり、図6（b）は組電池の正面図であり、図6（c）は組電池の右側面図であって、これら図6（a）～（c）では、いづれもバイポーラ電池Aおよびバイポーラ型でないリチウムイオン二次電池Bを直列と並列の混合に接続した様子がわかるように外部ケースを透過して組電池内部を表わしたものである。

【図7】本発明の複合組電池の一例を示す図である。図7（a）は複合組電池の平面図であり、図7（b）は複合組電池の正面図であり、図7（c）は複合組電池の右側面図である。

【図8】複合組電池を搭載した状態の電気自動車を示す模式図である。

【図9】粒子の粒径を測定する際に用いる絶対最大長を説明した解説図である。

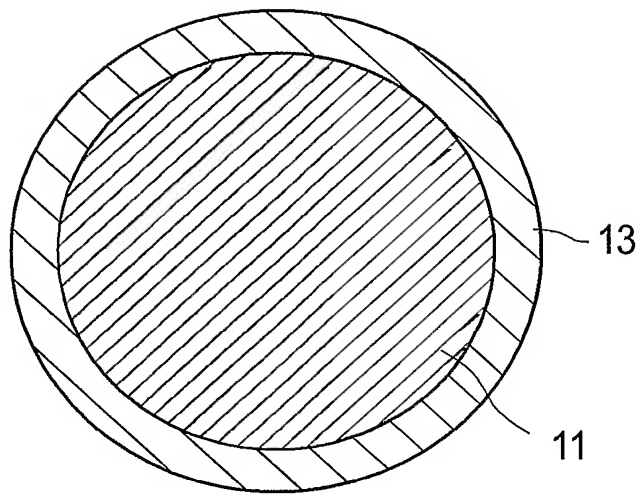
【符号の説明】

【0101】

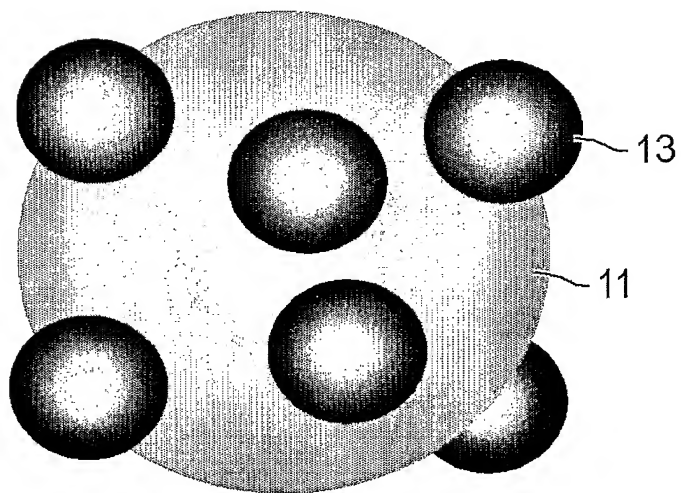
- 11 LiNi 酸化物、
- 13 Li 化合物、
- 31 バイポーラ型でない非水電解質リチウムイオン二次電池、
- 32 電池外装材、
- 33 正極集電体、
- 34 正極活物質層、
- 35 電解質層、
- 36 負極集電体、
- 37 負極活物質層、
- 38 発電要素、
- 39 正極（端子）リード、
- 40 負極（端子）リード、
- 41 バイポーラ型の非水電解質リチウムイオン二次電池（バイポーラ電池）、

- 4 2 集電体、
- 4 3 正極活物質層、
- 4 4 負極活物質層、
- 4 5 バイポーラ電極、
- 4 5 a 電極積層体の最上層の電極、
- 4 5 b 電極積層体の最下層の電極、
- 4 6 電解質層、
- 4 7 電極積層体（バイポーラ電池本体）、
- 4 8 正極リード、
- 4 9 負極リード、
- 5 0 電池外装材（外装パッケージ）、
- 5 1、5 1' 組電池、
- 5 2 外部弾性体、
- 5 3 検知線、
- 5 4 検知タブ端子、
- 5 5 組電池ケース、
- 5 6、5 8 バスバー、
- 5 9 端子リード、
- 6 2 正極端子、
- 6 4 負極端子、
- 7 0 複合組電池、
- 7 2 複合組電池正極端子連結板、
- 7 4 複合組電池負極端子連結板、
- 7 6 連結板、
- 7 7 固定ネジ、
- 8 0 電気自動車、
- 9 1 粒子（不定形粒子を含む）
- L 最大の長さ。

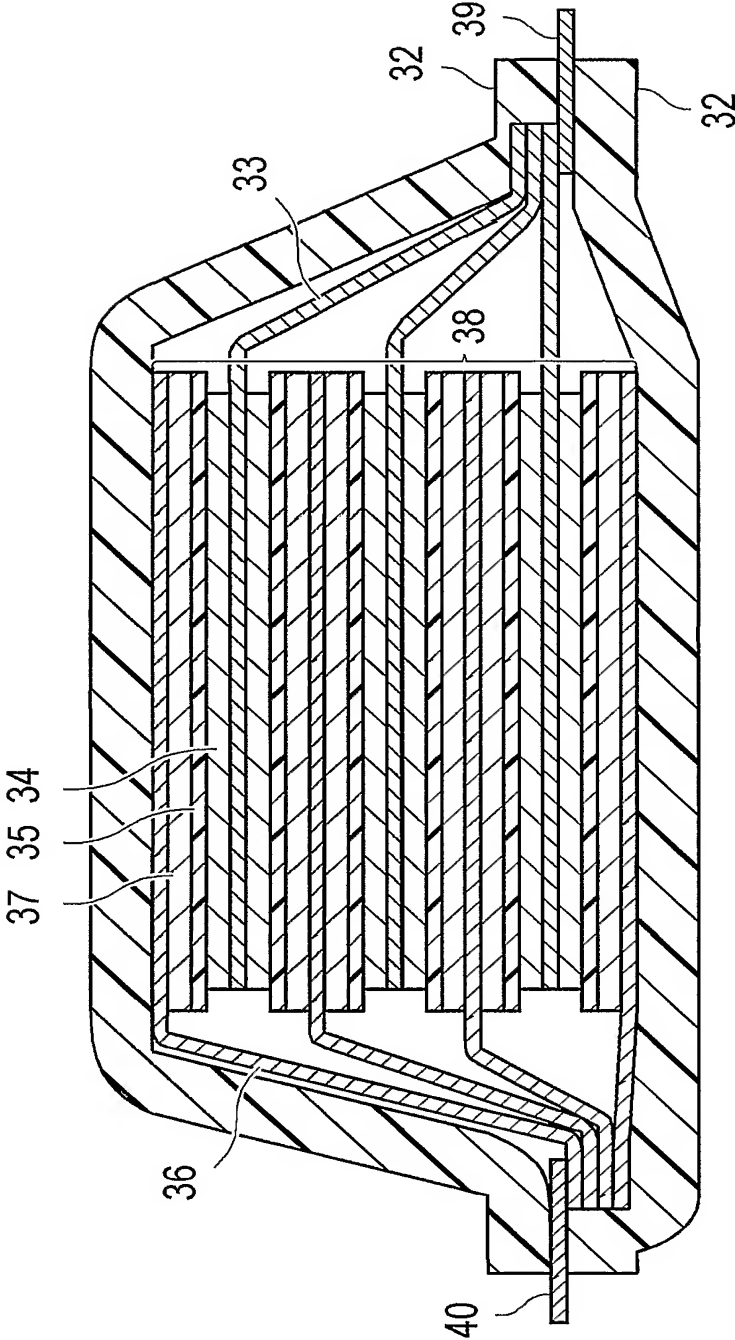
【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】

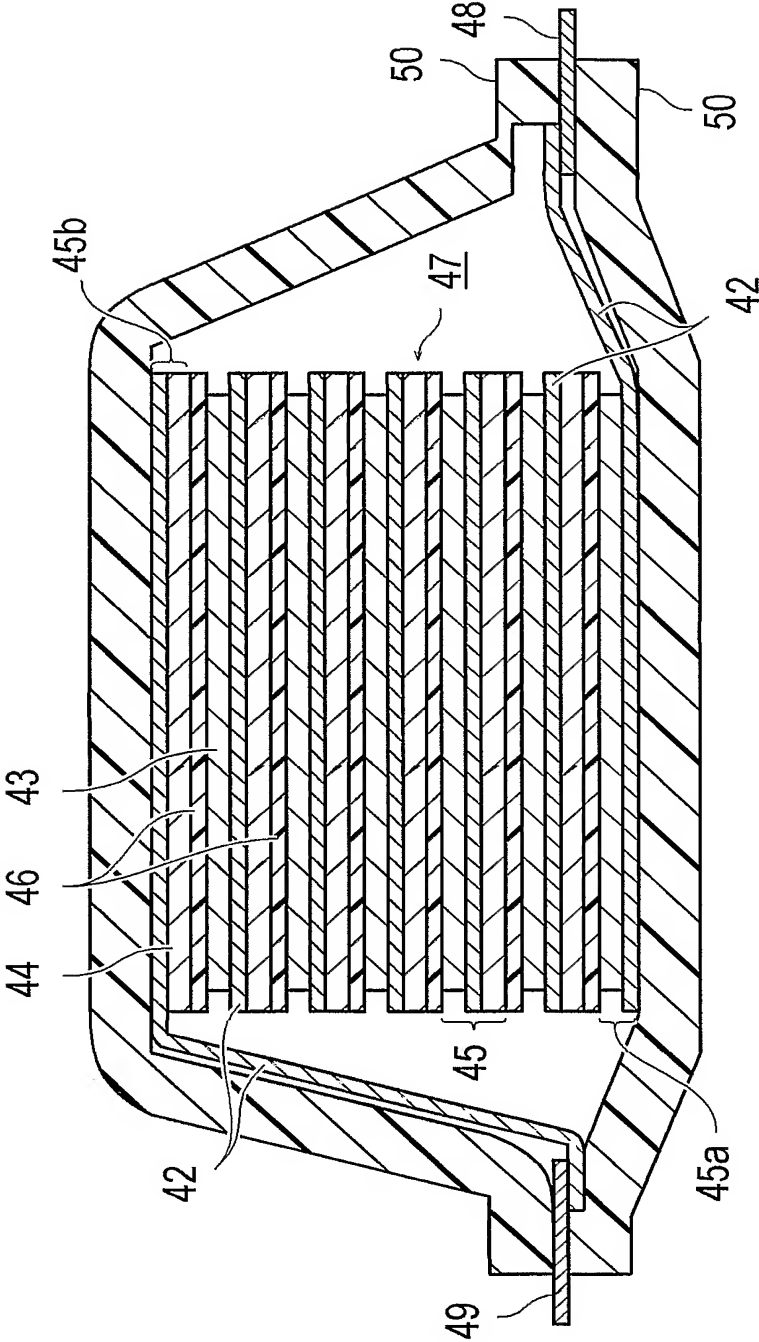


【図 3】



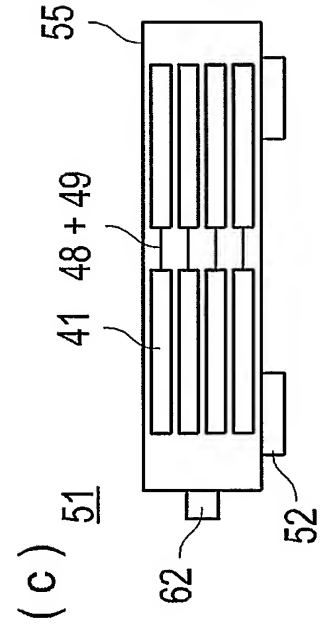
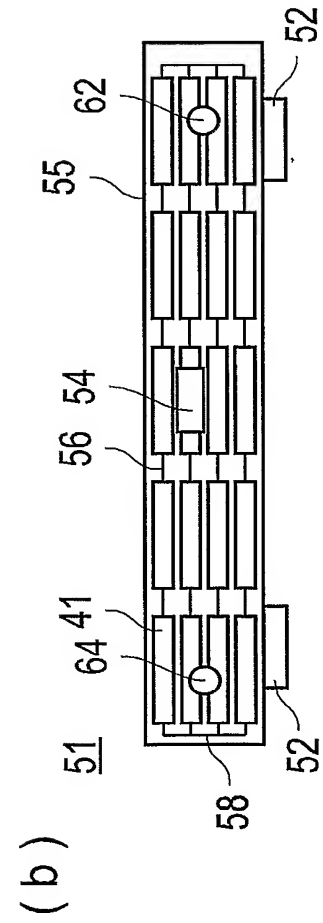
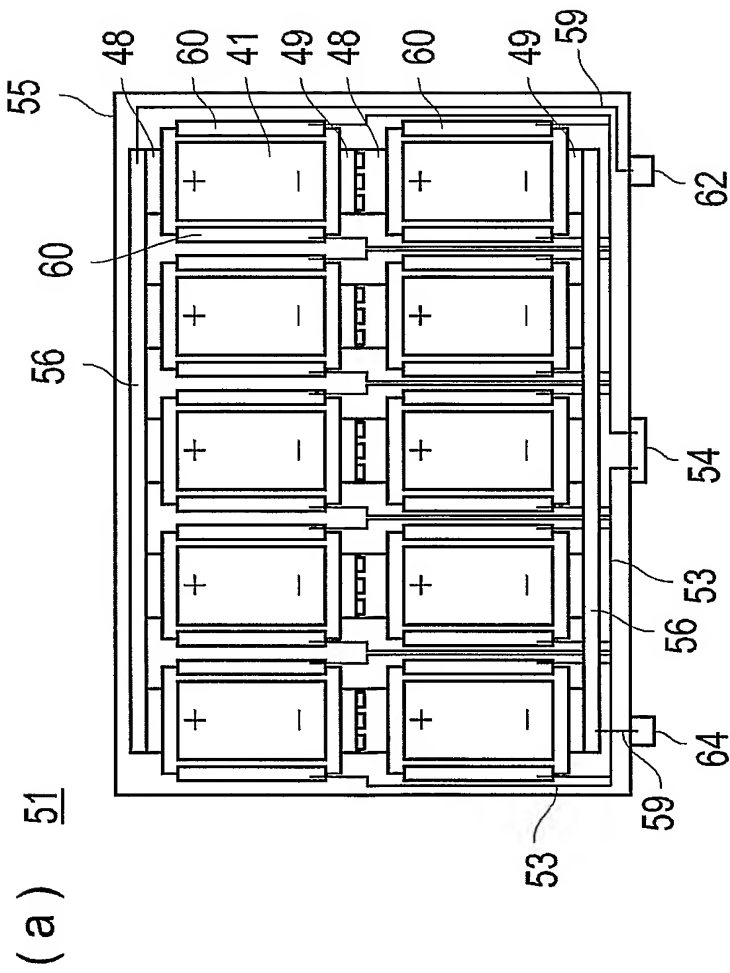
31

【図 4】

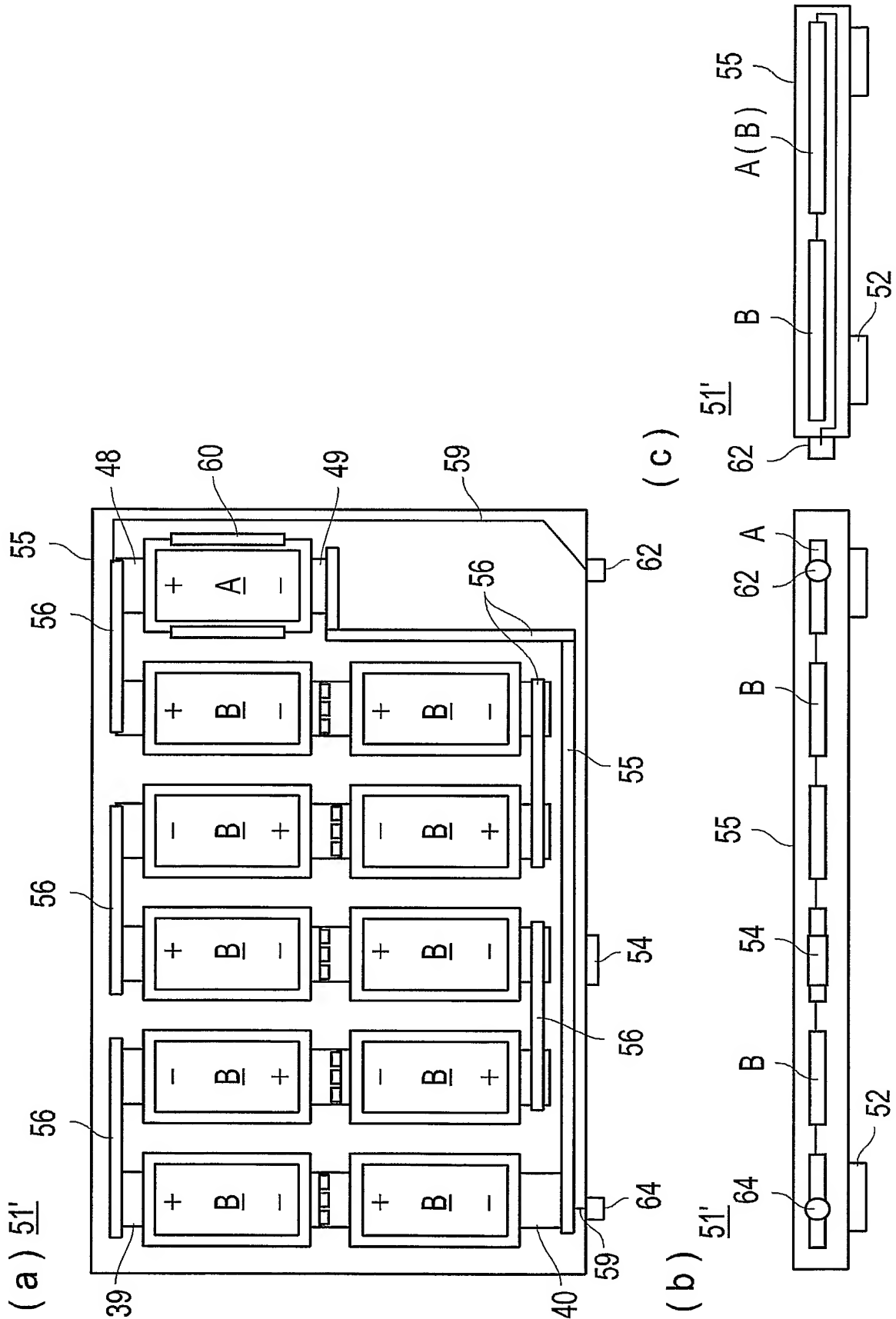


41

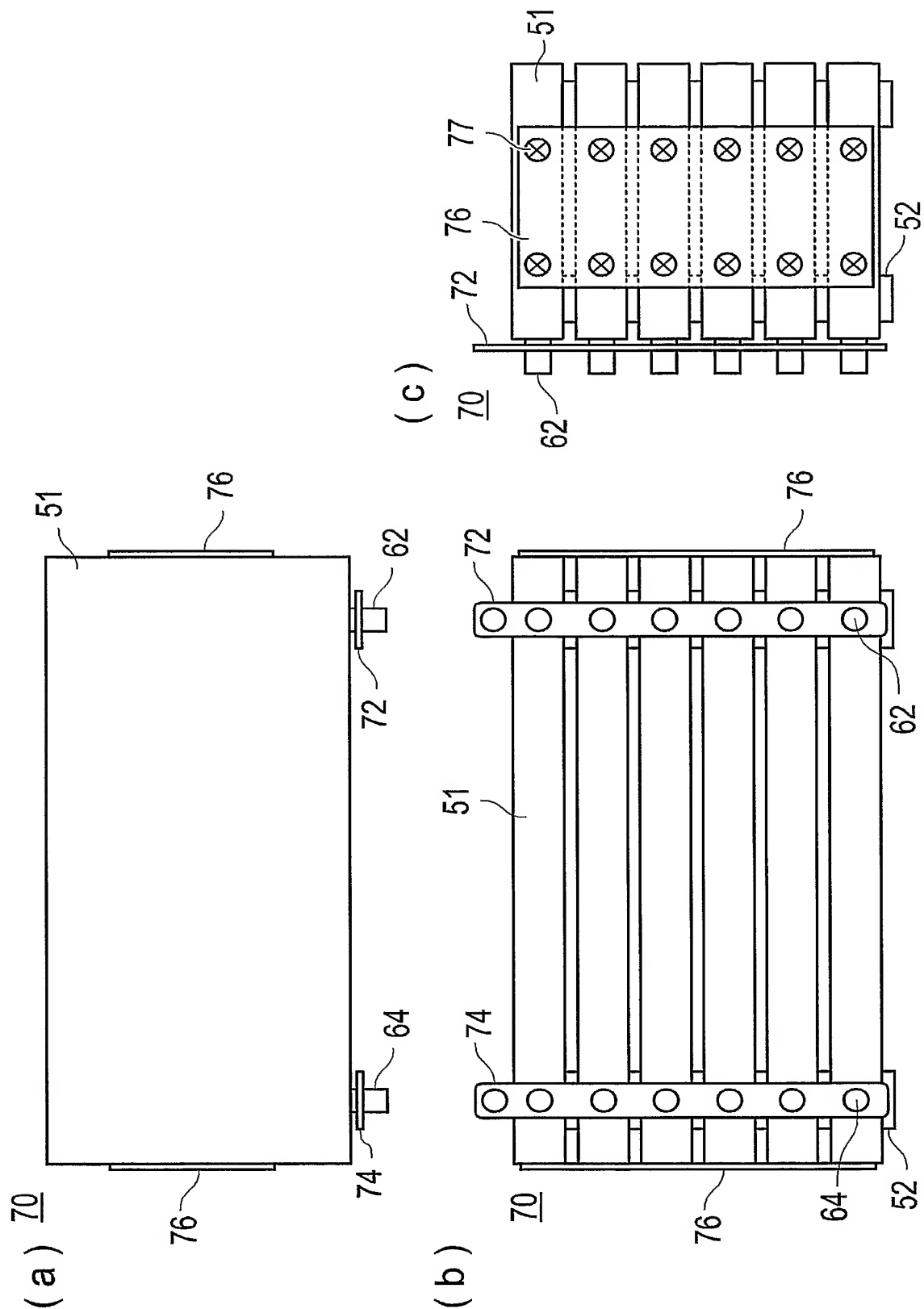
【図 5】



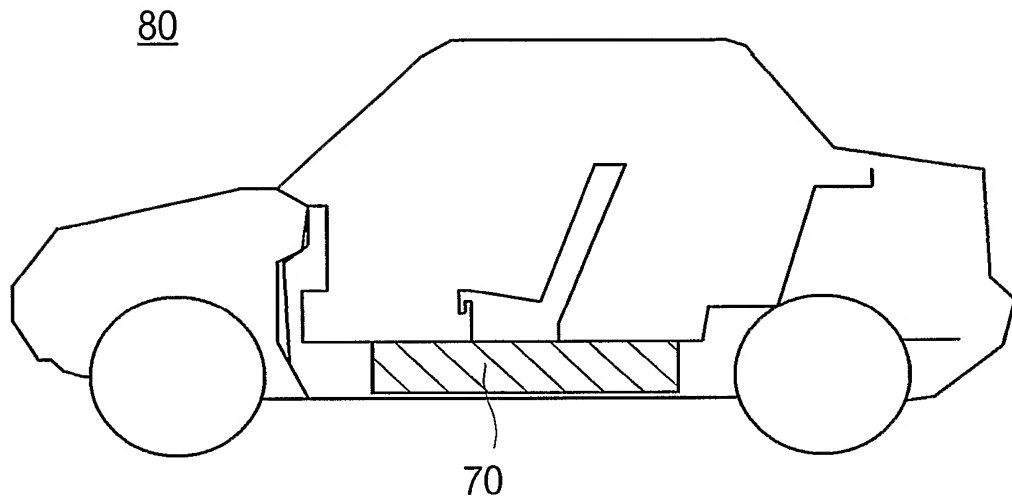
【図 6】



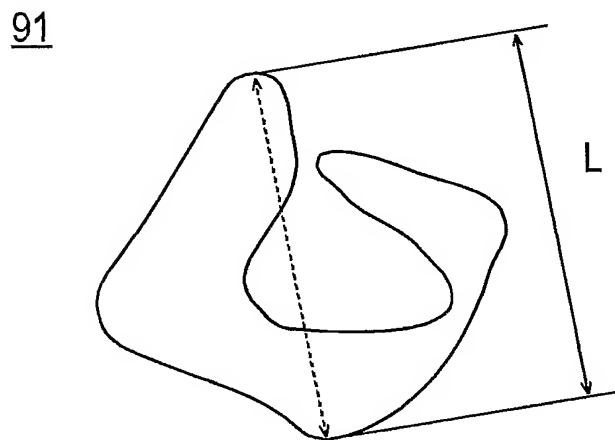
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セル内に水分が入らなくても、高温での充放電においても、電解液の分解を抑制することのできる非水電解質リチウムイオン電池用正極材料を提供する。

【解決手段】 リチウムニッケル酸化物表面にLi化合物を添着したものを含有してなることを特徴とする非水電解質リチウムイオン電池用正極材料。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

|         |                   |
|---------|-------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2004-334800    |
| 受付番号    | 50401973632       |
| 書類名     | 特許願               |
| 担当官     | 第五担当上席 0094       |
| 作成日     | 平成 16 年 11 月 24 日 |

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

|          |                    |
|----------|--------------------|
| 【識別番号】   | 000003997          |
| 【住所又は居所】 | 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 |
| 【氏名又は名称】 | 日産自動車株式会社          |

## 【代理人】 申請人

|          |                                  |
|----------|----------------------------------|
| 【識別番号】   | 100072349                        |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区二番町 11 番地 9 ダイアパレス<br>二番町 |
| 【氏名又は名称】 | 八田 幹雄                            |

## 【選任した代理人】

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100110995                                  |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区二番町 11 番地 9 ダイアパレス<br>二番町 八田国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 奈良 泰男                                      |

## 【選任した代理人】

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100111464                                  |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区二番町 11 番地 9 ダイアパレス<br>二番町 八田国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 齋藤 悦子                                      |

## 【選任した代理人】

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100114649                                  |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区二番町 11 番地 9 ダイアパレス<br>二番町 八田国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 宇谷 勝幸                                      |

## 【選任した代理人】

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100124615                                  |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区二番町 11 番地 9 ダイアパレス<br>二番町 八田国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 藤井 敏史                                      |



特願 2 0 0 4 - 3 3 4 8 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 9 9 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名

日産自動車株式会社